

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS DE GRAFENO PARA LA FABRICACIÓN DE DISPOSITIVOS

Trabajo de Fin de Máster: Física y Tecnologías Físicas

Alumna: Inés Serrano Esparza

Director: José María de Teresa Nogueras

Departamento: Física de la Materia Condensada

20 de junio de 2012

RESUMEN

Se denomina grafeno a una capa aislada de grafito, esto es, átomos dispuestos en una red hexagonal. El cálculo teórico mediante Tight Binding Approximation lleva a la obtención de una estructura de bandas cónica en la que la banda de valencia y la de conducción coinciden en un solo punto, denominado punto de Dirac. El hamiltoniano que se obtiene es equivalente al de una partícula relativista sin masa, lo que da lugar a propiedades como el efecto Hall cuántico anómalo incluso a temperatura ambiente.

Por otro lado, el grafeno posee unas propiedades eléctricas excepcionales, véase:

- Resistividad: $\rho \approx 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$.
- Movilidad electrónica: $\mu \approx 10^5 \text{cm}^2/\text{Vs}$, comparada con $1400 \text{cm}^2/\text{Vs}$ del silicio para electrones.

Junto con unas propiedades mecánicas excepcionales que lo convierten en un material muy flexible y resistente, además de ser biocompatible y químicamente inerte. Todo ello lo hace un material que permitirá diseñar dispositivos muy avanzados en el ámbito de la nanotecnología.

En el siguiente trabajo se lleva a cabo una introducción a la teoría de bandas que da lugar a dicha relación de energía lineal. Además se explicará la técnica empleada para depositar grafeno y para caracterizar las muestras mediante inspección por microscopía óptica, estudio de los modos vibracionales por espectroscopia Raman, y a partir de un programa de análisis de imagen. Finalmente, se expondrá la realización de varios dispositivos basados en grafeno mediante evaporación de metales y litografía electrónica. Con estos se pretenderá mostrar por un lado el comportamiento del grafeno ante la deposición de metales y que conlleva un transporte de carga del metal al grafeno o viceversa; y por otro lado, se obtendrá el punto Dirac experimentalmente. Finalmente se mostrará la realización de nano-constricciones mediante la combinación de litografía electrónica y plasma de oxígeno con el objetivo de medir la electromigración en el grafeno.

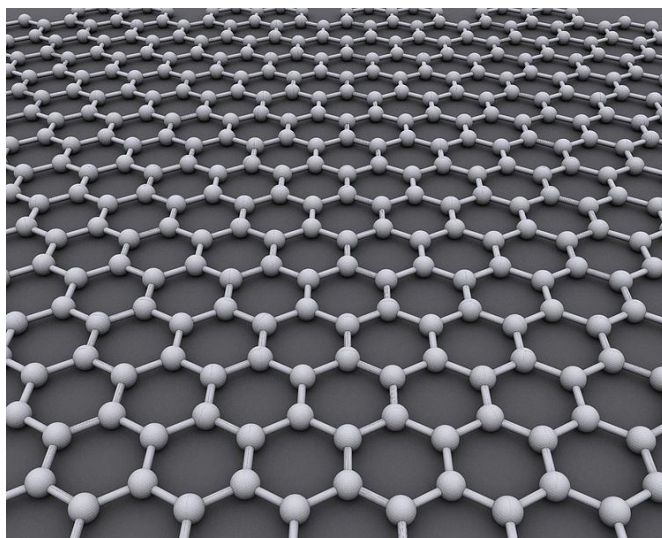


Fig. 1: Modelo de una capa de grafeno ideal.

CONTENIDO

RESUMEN.....	1
CONTENIDO.....	2
1 INTRODUCCIÓN A LA TEORÍA DEL GRAFENO.....	3
1.1 Espacio recíproco.....	3
1.2 Teoría de bandas en el grafeno.....	4
2 EQUIPOS.....	8
2.1 Fuera de la sala blanca.....	8
2.1.1 Espectrómetro micro-Raman Horiba Jobin Yvon HR800 (Instituto de Carboquímica, CSIC).....	8
2.1.2 Sputtering (INA).....	9
2.1.3 Estación de micro-puntas (Facultad de Ciencias).....	9
2.1.4 Microscopio electrónico de transmisión (LMA-INA).....	10
2.2 Sala blanca 100 (LMA – INA).....	10
2.2.1 Estación de depósito.....	10
2.2.2 Microscopio óptico.....	11
2.3 Sala blanca 10000 (LMA - INA).....	11
2.3.1 PECVD – Plasma de O ₂	11
2.3.2 Dual Beam – Helios 600 de FEI.....	12
2.3.3 Evaporador por haz de electrones.....	13
3 AISLAMIENTO DEL GRAFENO.....	14
4 CARACTERIZACIÓN.....	15
4.1 Microscopía óptica.....	15
4.2 Espectroscopia Raman.....	16
4.3 Inspección mediante software.....	17
5 FABRICACIÓN DE NANODISPOSITIVOS BASADOS EN GRAFENO.....	18
5.1 Transporte de carga en copos de grafeno por espectroscopia Raman.....	18
5.1.1 Posibles explicaciones.....	21
5.2 Medidas eléctricas en grafeno.....	22
5.3 Medidas para electromigración.....	26
6. CONCLUSIONES.....	30
Agradecimientos.....	31
Bibliografía.....	31

1 INTRODUCCIÓN A LA TEORÍA DEL GRAFENO

1.1 Espacio recíproco

El grafeno es una capa de átomos de carbono dispuestos en una estructura hexagonal. Recordemos que la configuración electrónica del carbono es $1s^2 2s^2 2p^2$. Éste presenta distintas formas sólidas según la hibridación de los electrones de valencia sp^2 y sp^3 , principalmente:

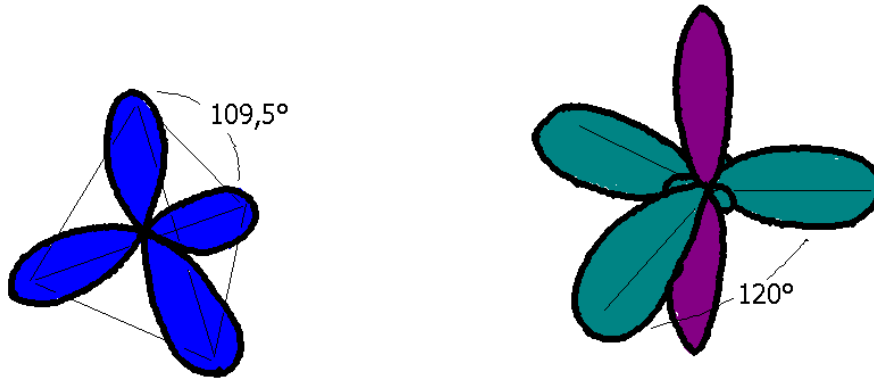


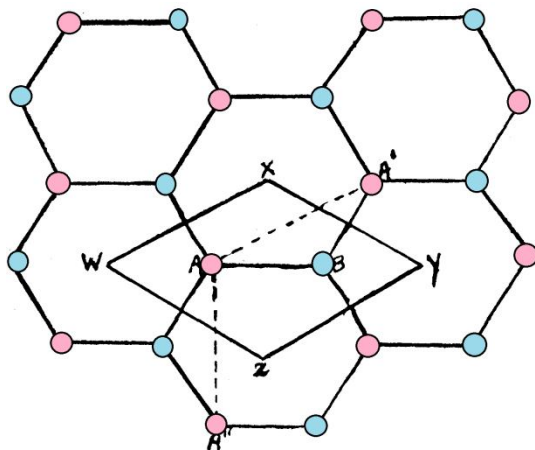
Fig. 2: Orbitales atómicos híbridos del carbono. Izda. sp^3 . Dcha. sp^2 .

sp^3 : enlace simple carbono-carbono que da lugar a una estructura tetraédrica propia del diamante.

sp^2 : enlace doble carbono-carbono que da lugar a la estructura triangular de los planos de grafito (grafeno). Consta de tres enlaces sp^2 y un cuarto enlace p que quedará libre y será el que constituya la conductividad.

P.R. Wallace trató el grafeno como una primera aproximación al grafito [1]: ya que la distancia entre planos es grande ($h=3.37\text{\AA}$) en comparación con el espaciado hexagonal en la red ($a=1.42\text{\AA}$), se puede despreciar la interacción entre planos como primera aproximación.

La red hexagonal tiene la celda unidad delimitada por WXYZ en la figura y que contiene dos átomos A y B. Se puede considerar la red como la superposición de otras dos subredes compuestas por los átomos A y B y los vectores desplazamiento $A_1=AA'$ y $A_2=AA''$ cuya magnitud es $2.46\text{\AA}=l$. Los vectores desplazamiento de la red recíproca tendrán módulo $2\pi \frac{2}{l\sqrt{3}}$ y dirección AB y AZ :



$A_3 = h\hat{a}_3$ Con h la distancia entre planos y \hat{a}_3 el vector unitario en dicha dirección.

$$B_1 = 2\pi \frac{A_2 \times A_3}{A_1 \cdot (A_2 \times A_3)} = 2\pi \frac{lh}{llh \cos 30^\circ} \hat{AB} \\ = 2\pi \frac{2}{l\sqrt{3}} \hat{AB}$$

$$B_2 = 2\pi \frac{A_3 \times A_1}{A_1 \cdot (A_2 \times A_3)} = -2\pi \frac{lh}{llh \cos 30^\circ} \hat{AZ} \\ = -2\pi \frac{2}{l\sqrt{3}} \hat{AZ}$$

Fig. 3: Espacio real en el grafeno en el que se muestran las subredes A y B y obtención de los vectores de la red recíproca.

Esto significa que la primera zona de Brillouin es hexagonal:

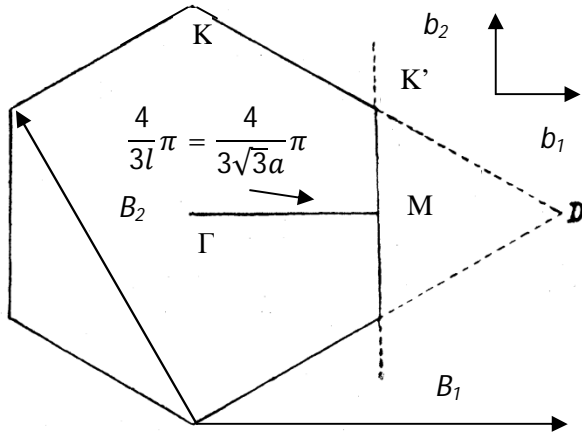


Fig. 4: Primera zona de Brillouin en el grafeno

Veamos que esta zona contiene un electrón por átomo:

- Por un lado la densidad de estados en el espacio recíproco es $\frac{A}{(2\pi)^2}$ donde A es el área del cristal. Como cada estado contiene dos electrones, la densidad de estados electrónicos es $2 \frac{A}{(2\pi)^2}$.
- Por otro lado el área de la primera zona de Brillouin es $\Delta = 6 \cdot \frac{1}{2} \cdot |KK'| \cdot |M\Gamma| = 3 \cdot \frac{4}{3l} \pi \cdot 2\pi \frac{1}{l\sqrt{3}} = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{4\pi^2}{l^2}$
- Esto significa que el número de electrones en esta zona es: $N = 2 \frac{A}{(2\pi)^2} \cdot \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{4\pi^2}{l^2} = \boxed{\frac{4A}{\sqrt{3}l^2}}$
- Finalmente, en el espacio directo, cada hexágono contiene 2 átomos. El área por átomo será $\frac{1}{2} \frac{\sqrt{3}}{2} l^2$ y el número de átomos en un área A es $\boxed{\frac{4A}{\sqrt{3}l^2}}$ igual al número de electrones de la primera zona.

Luego, esta zona contiene un electrón por átomo.

1.2 Teoría de bandas en el grafeno

Veamos ahora el problema desde el punto de vista de “tight binding approximation”:

En primer lugar, tenemos que considerar las dos subredes A y B por separado. La función de ondas de cada subred deberá cumplir el teorema de Bloch y ser tal que no haya solapamiento entre orbitales. Si $\chi(r)$ es la función de ondas normalizada del orbital $2p_z$ para el átomo aislado, tenemos:

$$|\varphi_A\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l_A} e^{i\vec{k} \cdot \vec{l}_A} |\chi(\vec{r} - \vec{l}_A)\rangle$$

$$|\varphi_B\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l_B} e^{i\vec{k} \cdot \vec{l}_B} |\chi(\vec{r} - \vec{l}_B)\rangle$$

Donde N es el número de átomos de cada subred y la primera suma está realizada sobre A y todos los puntos generados por traslaciones primitivas de red; lo mismo con B . La función de ondas total será una combinación lineal de las dos:

$$|\psi\rangle = c_A |\varphi_A\rangle + c_B |\varphi_B\rangle \quad \text{Ec. 1}$$

Tenemos que obtener c_A y c_B . Para ello multiplicamos $\langle\psi|$ por $|\varphi_A\rangle$ y $|\varphi_B\rangle$ respectivamente. Suponiendo $\langle\chi(\vec{r} - \vec{l}_B)|\chi(\vec{r} - \vec{l}_A)\rangle = 0$, ya que no se superponen, queda:

$$\langle\varphi_A|\psi\rangle = c_A$$

$$\langle\varphi_B|\psi\rangle = c_B$$

Como $H\psi = E\psi$, substituyendo en Ec. 1 llegamos a:

$$c_A H|\varphi_A\rangle + c_B H|\varphi_B\rangle = E(c_A |\varphi_A\rangle + c_B |\varphi_B\rangle)$$

Y multiplicando por $|\varphi_A\rangle$ y $|\varphi_B\rangle$, respectivamente:

$$\begin{pmatrix} \langle\varphi_A|H|\varphi_A\rangle & \langle\varphi_A|H|\varphi_B\rangle \\ \langle\varphi_B|H|\varphi_A\rangle & \langle\varphi_B|H|\varphi_B\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} \quad \text{Ec. 2}$$

Cuya solución se obtiene al resolver:

$$\begin{vmatrix} \langle\varphi_A|H|\varphi_A\rangle - E & \langle\varphi_A|H|\varphi_B\rangle \\ \langle\varphi_B|H|\varphi_A\rangle & \langle\varphi_B|H|\varphi_B\rangle - E \end{vmatrix} = 0$$

Como las dos subredes son equivalentes $\langle\varphi_A|H|\varphi_A\rangle = \langle\varphi_B|H|\varphi_B\rangle = H_{AA}$ y $\langle\varphi_A|H|\varphi_B\rangle = \langle\varphi_B|H|\varphi_A\rangle^* = H_{AB}$, resolviendo la ecuación de segundo grado que resulta, llegamos a:

$$E = H_{AA} \pm |H_{AB}|$$

Consideramos un Hamiltoniano $H = H_0 + V$ siendo H_0 el Hamiltoniano atómico y V un potencial perturbador creado por todos los átomos salvo el considerado, y consideramos que afecta sólo a primeros vecinos.

$$H_{AA} = \frac{1}{N} \sum_{l_A l_A'} e^{i\vec{K}(\vec{l}_A - \vec{l}_A')} \langle\chi(\vec{r} - \vec{l}_A')|H|\chi(\vec{r} - \vec{l}_A)\rangle = \text{constante}$$

Da un término constante correspondiente a H_0 y a V con $l_A = l_A'$. Sólo afecta a primeros vecinos en primera aproximación, pero estos son átomos tipo B y no entran en la suma. Podemos hacer esta constante cero ya que sólo supone un desplazamiento en energías. Lo que nos interesa, por lo tanto es $E = \pm |H_{AB}|$

$$\begin{aligned} H_{AB} &= \frac{1}{N} \sum_{l_A l_B} e^{i\vec{K}(\vec{l}_B - \vec{l}_A)} \langle\chi(\vec{r} - \vec{l}_A)|H_0 + V|\chi(\vec{r} - \vec{l}_B)\rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{l_A l_B} e^{i\vec{K}(\vec{l}_B - \vec{l}_A)} (E_0 \langle\chi(\vec{r} - \vec{l}_A)|\chi(\vec{r} - \vec{l}_B)\rangle + \langle\chi(\vec{r} - \vec{l}_A)|V|\chi(\vec{r} - \vec{l}_B)\rangle) \end{aligned}$$

El primer término de la suma es cero mientras que el segundo es no nulo para los primeros vecinos de A , que son todos B :

$$H_{AB} = -\gamma \sum_{\vec{m}_B} e^{i\vec{K}\vec{m}_B} \text{ donde } \gamma \approx 2.7\text{eV} [2]$$

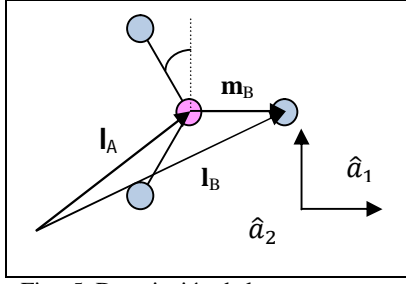


Fig. 5: Descripción de los vectores que aparecen en la ecuación.

Consideramos la base unitaria en el espacio real \hat{a}_i y en el espacio recíproco \hat{b}_i tal que $\hat{a}_i \cdot \hat{b}_j = \delta_{ij}$

En esta base, los tres posibles vectores \vec{m} serán:

$$\vec{m}_{B1} = a(1, 0)$$

$$\vec{m}_{B2} = a(-\sin 30^\circ, \cos 30^\circ) = a\left(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right)$$

$$\vec{m}_{B3} = a(-\sin 30^\circ, -\cos 30^\circ) = a\left(-\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}\right)$$

Como $\vec{K} = K_1\hat{b}_1 + K_2\hat{b}_2$:

$$H_{AB} = -\gamma \left(e^{iaK_1} + e^{(-iaK_1 + ia\sqrt{3}K_2)/2} + e^{(-iaK_1 - ia\sqrt{3}K_2)/2} \right) = -\gamma \left(e^{iaK_1} + 2e^{-iaK_1/2} \cos a\sqrt{3}K_2/2 \right)$$

Por otro lado:

$$H_{AB}^* = -\gamma \left(e^{-iaK_1} + 2e^{+iaK_1/2} \cos a\sqrt{3}K_2/2 \right)$$

Y

$$\boxed{E} = \pm |H_{AB}| = \pm \sqrt{H_{AB}^* \cdot H_{AB}} = \pm \gamma \left(1 + 4 \cos \sqrt{3}aK_2/2 \cos 3aK_1/2 + 4 \cos(\sqrt{3}aK_2/2)^2 \right)^{1/2} \text{ Eq.3}$$

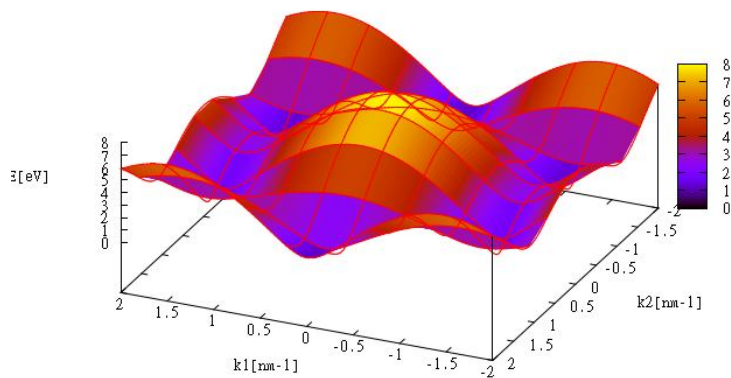


Fig. 6: Banda superior en el grafeno. El plano $E = 0$ corresponde al nivel de Fermi.

Los ceros de esta función son:

$$\left(0, \pm \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a}\right)$$

$$\left(\pm \frac{2\pi}{3a}, \pm \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right)$$

Que son los puntos de los vértices de la primera zona de Brillouin.

Veamos que en puntos próximos a los vértices las bandas tienen forma cónica. Por ejemplo en el punto:

$$K_1 \approx 0 + k_1$$

$$K_2 \approx \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a} + k_1$$

Con $k_i \ll K_i$ y desarrollando los cosenos de la Ec. 3 se llega a:

$$E = \pm \frac{3}{2}a\gamma\sqrt{k_1^2 + k_2^2} \propto |\vec{k}|$$

Esta energía se suele expresar como $E = \hbar v_F |\vec{k}|$ con v_F la velocidad de Fermi y $\hbar v_F = 3\gamma a/2$, que corresponde al espectro de los electrones de Dirac sin masa. Esto significa que los portadores de carga en el grafeno se comportan como partículas relativistas sin masa con la velocidad de la luz dada por la velocidad de Fermi ($v_F \approx 10^6 \text{ m/s}$). Esta es una de las razones que han llamado más la atención del grafeno: la posibilidad de estudiar fenómenos de la teoría cuántica de campos en un experimento de materia condensada.

Se puede demostrar también que el Hamiltoniano en los vértices tiene la misma forma que el Hamiltoniano de Dirac en dos dimensiones. Haciendo la misma aproximación que antes se obtiene:

$$H_{AB} = \frac{3}{2}\gamma a(k_2 + ik_1)$$

$$H_{AB}^* = \frac{3}{2}\gamma a(k_2 - ik_1)$$

$$H_K = \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & k_2 - ik_1 \\ k_2 + ik_1 & 0 \end{pmatrix} = \hbar v_F (\sigma_x k_2 + \sigma_y k_1) = \hbar v_F \vec{\sigma} \vec{k}$$

Intercambiando los ejes.

Substituyendo en la Ec. 2 y despejando c_B , se obtiene:

$$c_B = \pm \frac{k_2 + ik_1}{|\vec{k}|} c_A = \pm (\cos \theta + i \sin \theta) c_A = \pm e^{i\theta} c_A \text{ con } \theta \text{ definido como } \cos \theta = \frac{k_2}{|\vec{k}|}$$

Junto con la condición de normalización, se llega a que la función de ondas en el grafeno es de la forma:

$$|\psi\rangle = \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ se^{i\theta} \end{pmatrix}$$

Con $s = +1$ para $E > 0$ y $s = -1$ para $E < 0$

Esta función de ondas tiene forma de *espinor* con la consecuente existencia de un *pseudospin*. Un *pseudospin* “up” equivale a tener todos los electrones de la primera zona en los átomos A y un *pseudospin* “down” equivale a tener todos los electrones en los átomos B. En general tendremos una combinación de ambos. El *pseudospin* se va a conservar, lo que implica la conservación de la amplitud de la función de ondas y de la quiralidad. [2]

2 EQUIPOS

Los equipos empleados durante la parte experimental de este trabajo se pueden clasificar por su situación dentro o fuera de la sala blanca. Una sala blanca es un espacio con condiciones ambientales controladas. En particular, existe control sobre: el número y dimensiones de las partículas en el aire, la temperatura, la humedad, la presión diferencial y el flujo de aire, la iluminación o la protección electrostática. En el Instituto de Nanociencia de Aragón, la sala blanca se divide en dos de distinta clasificación:

- Sala blanca 100: hay 100 partículas por metro cúbico de tamaño mayor o igual que $0.5\mu\text{m}$. En dicha sala existe un flujo laminar, unidireccional que supone la renovación de aire cada 15 segundos. Por otro lado, dispone de una iluminación amarilla con la radiación UV filtrada.
- Sala blanca 10000: hay un máximo de 10000 partículas por metro cúbico con un tamaño mayor o igual de $0.5\mu\text{m}$. El flujo de aire ya no es laminar sino turbulento y la renovación de aire se produce cada minuto.

2.1 Fuera de la sala blanca

2.1.1 Espectrómetro micro-Raman Horiba Jobin Yvon HR800 (Instituto de Carboquímica, CSIC)

Un micro-Raman combina un espectrómetro Raman usual con un microscopio confocal. El microscopio confocal limita la cantidad de radiación que se recoge de las zonas fuera de foco de la muestra, por lo que la imagen es de mayor calidad y libre de interferencias, con una resolución espacial lateral mucho mejor que un microscopio convencional.

Se ilumina la muestra a través del microscopio óptico con un láser de anchura espectral pequeña (en este caso a una longitud de onda de 532nm). El fotón agita los electrones sin haber absorción, causando vibraciones de los átomos a su frecuencia natural, y generando fonones. En este caso, cuando los electrones devuelven la energía como otro fotón, este fotón habrá perdido (Stokes) o ganado (anti-Stokes) energía de las vibraciones de los átomos.

El objetivo del microscopio se emplea para recolectar la luz dispersada de la muestra. Entonces la luz se enfoca y forma una imagen en la entrada del espectrómetro Raman. El haz es separado en las frecuencias de Stokes por la red de difracción y cada frecuencia individual es detectada por un sensor CCD. La información de la CCD se envía a un ordenador que proporciona un espectro de la intensidad de la luz en función del desplazamiento de Stokes [3].

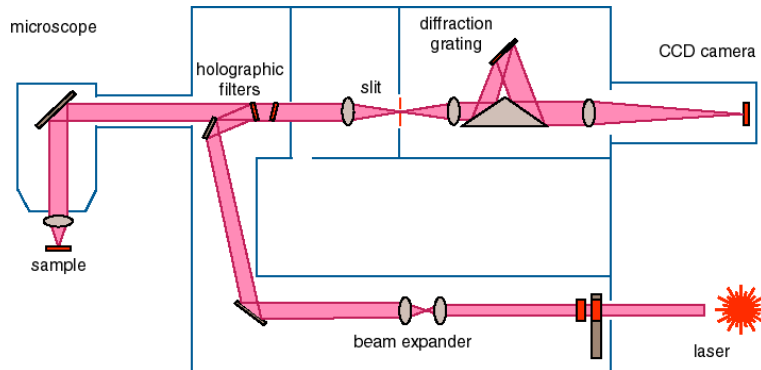


Fig. 7: Esquema de un micro-Raman

Esta técnica se emplea para medir los modos vibracionales de sólidos nanométricos y moléculas debido a su gran resolución lateral.

2.1.2 Sputtering (INA)

Se trata de una técnica de deposición de láminas delgadas en la que la evaporación se lleva a cabo al incidir con iones energéticos sobre el blanco, transmitiendo momento a los átomos y arrancándolos de la superficie tras sucesivas colisiones. Estos átomos se depositan en la muestra que está situada en el camino de los iones energéticos.

2.1.3 Estación de micro-puntas (ICMA, Facultad de Ciencias)

Este equipo permite hacer medidas eléctricas de objetos micrométricos sin necesidad de contactar los electrodos con otros macroscópicos. Para ello, lleva incorporado un microscopio óptico y un sistema de movimiento de las puntas.



Fig. 8: Estación de micro-puntas

2.1.4 Microscopio electrónico de transmisión (LMA-INA)

Esta técnica emplea un haz de electrones transmitido a través de una muestra muy fina para hacer imagen de dicha muestra situada en una cámara de alto vacío. El principio de funcionamiento es básicamente el mismo que en un microscopio óptico de transmisión pero en lugar de emplear fotones se emplean electrones. A partir del principio de dualidad onda-partícula se obtiene una longitud de onda asociada al electrón mucho menor que para luz visible, y se podrá hacer menor aumentando la energía del electrón.

Los electrones se generan en un filamento por efecto de campo/ efecto termo-iónico y son acelerados por campos eléctricos muy elevados (300keV) en comparación con los del microscopio electrónico de barrido. Una lente magnética se encarga de condensar el haz antes de hacerlo incidir sobre la muestra. Al atravesar la muestra, los electrones son difractados.

La señal de los electrones transmitidos se amplifica y focaliza por una serie de lentes objetivo y proyectoras hasta una pantalla fluorescente o un sensor CCD que hace imagen. Se logra obtener una resolución mucho mayor que para los microscopios electrónicos de barrido llegando al orden atómico.

Las muestras son del orden de unos átomos de espesor, por lo que para lograr ver la estructura cristalina de la muestra es necesario alinear los átomos. Por este motivo, la mayor resolución se logra para estructuras cristalinas.



Fig. 9: Microscopio electrónico de transmisión Titan Cube

2.2 Sala blanca 100 (LMA – INA)

2.2.1 Estación de depósito

La estación de depósito consta de dos partes principales:

- Hot plate o placa calefactora: se emplea para calentar las muestras y eliminar los restos de agua o para eliminar el disolvente de la resina a unos 120°C. Se puede programar para que un sistema de elevadores hidráulicos ponga la muestra en contacto con la placa durante el tiempo requerido.
- Spin coater: se emplea para depositar resina sobre la muestra de manera uniforme. La resina empleada PMMA 950K, especial para litografía electrónica, contiene cierta concentración de disolvente que le permite extenderse por la muestra de manera uniforme. La muestra se sujeta a un soporte mediante un sistema de vacío. Sobre la muestra se vierte la resina en exceso con una pipeta y se hace girar el soporte a 2000

rpm durante 50 segundos. La resina se extiende por toda la muestra debido a la fuerza centrífuga a la velocidad y tiempo necesarios para que la resina alcance los límites de la muestra y se tenga el espesor deseado, de unos 400nm. A mayor velocidad angular del soporte, menor espesor final se tendrá.

El disolvente es volátil y parte se evapora simultáneamente, pero un posterior recocado en el hot plate servirá para eliminarlo completamente y dar resistencia a la resina.



Fig. 10: Estación de depósito.

2.2.2 Microscopio óptico

Se trata de un microscopio especializado en litografía óptica, y posee diversos filtros de luz ultravioleta. Estos filtros generan una imagen doble que no nos favorece para hacer imagen, por lo que los apartaremos.

2.3 Sala blanca 10000 (LMA - INA)

2.3.1 PECVD – Plasma de O_2

El plasma de oxígeno se genera en un equipo de PECVD (plasma enhanced chemical vapour deposition), que se emplea en general para depositar materiales gaseosos sobre un sustrato sólido. Se basa en las reacciones químicas que se producen sobre el sustrato una vez generado un plasma en la cámara de vacío. En este caso se va a emplear el plasma de oxígeno para limpiar superficies.

El plasma se genera dentro de la cámara a no muy alto vacío (en torno a 10^{-1} mbar, suficiente una bomba rotatoria por lo que se apaga la turbomolecular) aplicando un campo electromagnético en radiofrecuencias a 13.56MHz al plato donde se sitúa la muestra. El campo oscilante ioniza los átomos de oxígeno quedando cargados negativamente y viéndose, por lo tanto, atraídos hacia la muestra y colisionando con esta. El oxígeno reacciona con la suciedad de la superficie o, como se muestra más adelante, con el carbono del grafeno, produciendo elementos volátiles que se eliminan con el vacío.

2.3.2 Dual Beam – Helios 600 de FEI

Este equipo combina una columna de electrones (SEM) junto con una columna de iones (FIB). Además de las columnas, el equipo dispone de otros elementos que permiten depositar materiales in-situ, hacer medidas eléctricas in-situ, estudiar la composición mediante EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy), manipular los dispositivos con una nano-sonda, etc.

La columna de electrones se encuentra en ultra-alto vacío gracias a una bomba iónica. Los electrones se generan en una punta de tungsteno por efecto campo térmico y se focalizan hacia la muestra por una serie de lentes magnéticas. Los electrones se aceleran por un voltaje que va desde 200V a 30kV y penetran la superficie en torno a una micra, más cuanto mayor sea el voltaje de aceleración. Cuando los electrones llegan a la superficie de la muestra interactúan con la materia y entre otros pueden ionizar los átomos de la superficie generando electrones secundarios que se emplean para hacer imagen (SEM).

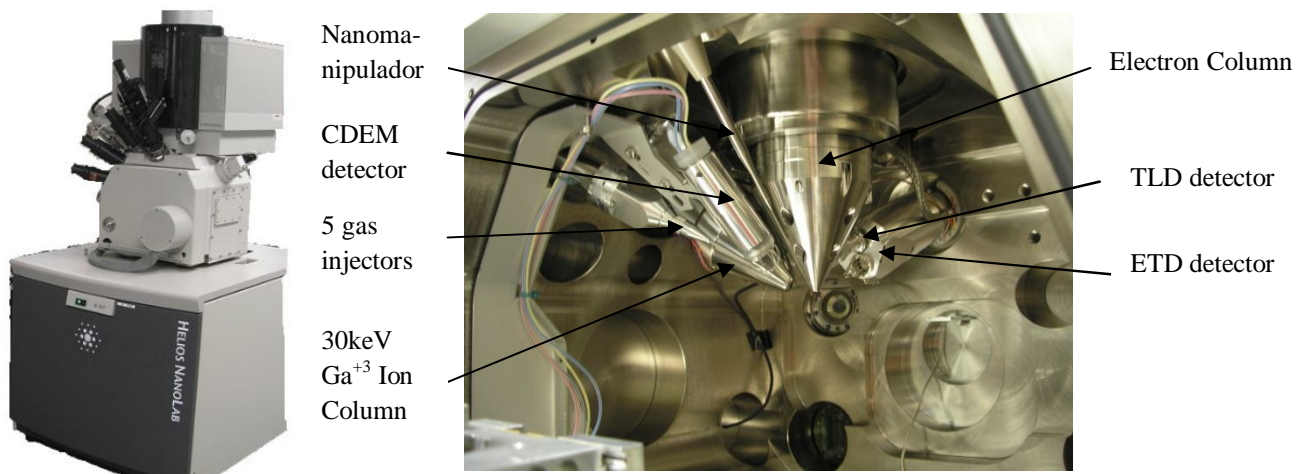


Fig. 11: Izda. Exterior del equipo Helios 600. Dcha. Interior de la cámara de vacío de un Dual Beam con los principales elementos.

En particular, se van a emplear las siguientes aplicaciones:

- Micro-puntas de la marca Kleindiek Nanotechnik: puntas de tungsteno de 50nm de diámetro que permiten hacer medidas eléctricas in-situ, dentro de la cámara de vacío.
- Litografía electrónica (Electron Beam Lithography, EBL): el haz de electrones está controlado por un software y hardware externo Elphy Plus de Raith, que bloquea el haz mediante un beam blocker. Así se evita que la resina quede sensibilizada cuando el haz va de un punto a otro de la muestra. La resina positiva empleada es PMMA, especial para litografía electrónica y no sensible a luz UV. Al barrer con el haz sobre una zona determinada, ésta queda sensibilizada y se vuelve soluble a un disolvente denominado revelador.

El diseño se realiza en el software y se convierte en señal digital en una caja externa. Ésta manda señales a una tarjeta montada en el equipo del dual beam, que se ocupa de traducir la señal externa a una señal entendible por el blocker.

Este tipo de litografía presenta la ventaja frente a la litografía óptica en que no se necesitan máscaras ya que se puede realizar en el mismo momento los diseños. Además, se logra una resolución mayor debido a la menor longitud de onda de los electrones. Recordemos que la longitud de onda asociada a una partícula es $\lambda = \frac{h}{mv}$, para $V = 25\text{kV}$, $\lambda = 0.008\text{nm}$, frente a los 400nm de la luz UV. La resolución real es mucho menor ya que aparecen otras limitaciones: la longitud de las cadenas de polímeros de la resina, el espesor de ésta (no se puede obtener una resolución mayor que un tercio del espesor, i.e. para 300nm de resina, la resolución máxima es de 100nm), etc.

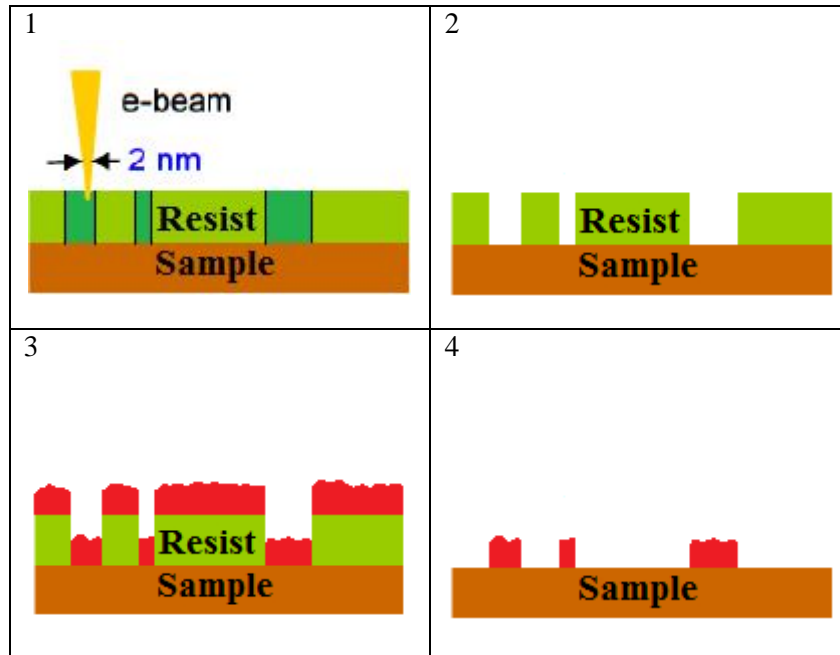


Fig. 12: Esquema del proceso de litografía electrónica: 1. El haz de electrones barre la muestra sensibilizando la resina en ciertas zonas que se vuelven solubles. 2. La resina sensibilizada se elimina al bañarse la muestra en el revelador. 3. Se deposita metal por alguna técnica de deposición como sputtering o evaporación. 4. Se sumerge la muestra en acetona para eliminar la resina (lift-off)

2.3.3 Evaporador por haz de electrones

Este equipo emplea un haz de electrones deflectado mediante un campo magnético que incide sobre el blanco del material a evaporar, calentándolo. Los electrones se generan en un cañón de electrones a partir de un filamento incandescente y por efecto termo-iónico. El filamento está conectado a un voltaje negativo y el electrodo positivo será un disco perforado hacia el que se verán atraídos los electrones de manera que estos son emitidos por el cañón con cierta velocidad. El cañón está situado por debajo de la línea de evaporación, por lo que es necesario aplicar un campo magnético que curve la trayectoria de los electrones hacia el blanco del material a evaporar.

Todo esto se encuentra dentro de una cámara de vacío. Los blancos se sitúan en la parte inferior de la cámara y la muestra en la parte superior sujeta con tornillos o con cinta de cobre de doble cara.

3 AISLAMIENTO DEL GRAFENO

El grafeno es un cristal bidimensional y por eso se pensaba que sería inestable debido a las fluctuaciones térmicas [4]. Esto, junto con la imposibilidad de aislar una capa de grafeno, llevó a pensar que en efecto no existía. Por eso, cuando Andre Geim y Konstantin Novoselov aislaron grafeno por primera vez en 2004 [5], supuso un gran avance en el estudio de este material que les llevó a ganar el premio Nobel de Física en 2010.

En un cristal tridimensional, se supone que la amplitud de la vibración es mucho más pequeña que la distancia interatómica. En un sólido bidimensional, esta aproximación no se cumple ya que el número de fonones diverge. Sin embargo, estas fluctuaciones pueden suprimirse mediante acoplamientos anarmónicos entre modos enlazantes y de tensión [4].

A. Geim y K. Novoselov obtuvieron grafeno mediante un método muy sencillo de exfoliación mecánica sobre un sustrato de óxido de silicio, esto es, mediante separación con cinta adhesiva. Con este método se obtiene grafeno de alta calidad aunque en muy baja cantidad. A continuación mostraré este método con más detalle. Otras técnicas se basan en procesos químicos de reducción del carbono, como: descomposición térmica del SiC, deposición química por vapor (chemical vapour deposition CVD), deposición por haz molecular (molecular beam deposition), etc. Con estos métodos no se obtiene grafeno puro pero no siempre es necesario tener una alta calidad y para futuras aplicaciones es necesario encontrar un método de producción industrial.

La exfoliación mecánica, como se ha comentado, es el método más empleado para investigación. Este método puede ser muy tedioso y no siempre se obtienen los resultados deseados, sin embargo, el proceso mostrado a continuación está bastante optimizado y logramos obtener monocapas de grafeno en todas o casi todas las muestras.

1. La primera etapa consiste en limpiar los sustratos de Si térmicamente oxidados (con espesor de 285nm de SiO₂) con acetona e isopropanol o con DMSO (dimetil sulfóxido). La etapa de limpieza es muy importante ya que implica una buena adhesión del grafeno al sustrato. Para completar la limpieza se pasan los sustratos por plasma de oxígeno durante 15 minutos en un equipo de PECVD. Esta etapa no sólo completa la limpieza sino que activa la superficie del óxido.
2. Se parte de un copo de grafito altamente direccionado (HOPG: highly oriented pyrolytic graphite) bastante fino y uniforme. Este se deposita sobre cinta adhesiva Scotch Crystal®. Posteriormente se pega un trozo de cinta limpia sobre el trozo de cinta con grafito y se pega y despega sucesivamente, siempre en una zona nueva. En cada paso se irán obteniendo capas más finas de grafito aunque en ningún momento se tiene grafeno sobre la cinta.
3. El último paso, es por tanto transferir el grafeno al sustrato. Este es el punto en el que se obtiene el grafeno propiamente dicho. La zona de la cinta adhesiva con láminas de grafito se coloca suavemente sobre el sustrato de óxido de silicio. Tras ejercer una ligera presión se despega la cinta con cuidado. Este paso es el más importante, la presión ejercida debe ser lo suficientemente grande para transferir grafeno pero no tan grande como para que sólo haya trozos de grafito y pegamento.
4. Finalmente se tiene un sustrato de óxido de silicio con copos de grafito, monocapas, bicapas o tricapas de grafeno.

4 CARACTERIZACIÓN

Una vez depositado el grafeno por exfoliación mecánica, es necesario encontrar y caracterizar las muestras. Hay dos técnicas básicas de caracterización: microscopía óptica y espectroscopia Raman. La primera es imprescindible para localizar las muestras y como primera aproximación de su espesor. La segunda es más precisa y permite distinguir entre monocapa, bicapa y tricapa. A estos métodos añadimos un método de análisis de imagen por software, desarrollado por nuestro colaborador Stefano Roddaro.

4.1 Microscopía óptica

A pesar de que el grafeno tiene tan sólo un átomo de espesor (en realidad 0.34nm), es perfectamente visible cuando se deposita en un sustrato dieléctrico (como óxido de silicio) y se observa en un microscopio óptico. Esto choca con el hecho el grafeno es un material transparente a la luz visible.

El espesor de óxido de silicio crecido sobre silicio puede estimarse simplemente evaluando su color aparente, que cambiará debido a las interferencias entre los caminos de reflexión que se originan en las interfaces aire – SiO_2 y SiO_2 – Si. Dependiendo del espesor, los caminos de interferencias experimentarán cambios de fase relativos y por tanto cambios en el espesor en comparación con la longitud de onda incidente darán lugar a cambios de color apreciados a simple vista.

El grafeno supone un cambio del orden de un nanómetro que es una parte por 1000 de la longitud de onda de la luz visible, es decir, demasiado pequeño para observarse a simple vista. En [6] proponen que la visibilidad del grafeno se debe a una modulación en las amplitudes relativas de los caminos de interferencia. El espesor del óxido supondrá un cambio en la posición en longitud de onda de los mínimos y máximos de reflexión. La presencia de grafito delgado produce un red-shift del espectro de reflexión como consecuencia de un camino óptico adicional inducido por el sistema. El sistema se podría considerar como una especie de cavidad de Fabry-Perot y es la presencia de mínimos y máximos en la reflexión la que origina la fuerte visibilidad del grafeno sobre SiO_2 .

Frente a otras técnicas microscópicas como AFM o SEM, el microscopio óptico es la más conveniente para observar muestras relativamente grandes (en nuestro caso chips de 1cmx1cm) de una manera rápida.

Se muestra a continuación unas imágenes de muestras de grafeno de varios tamaños:

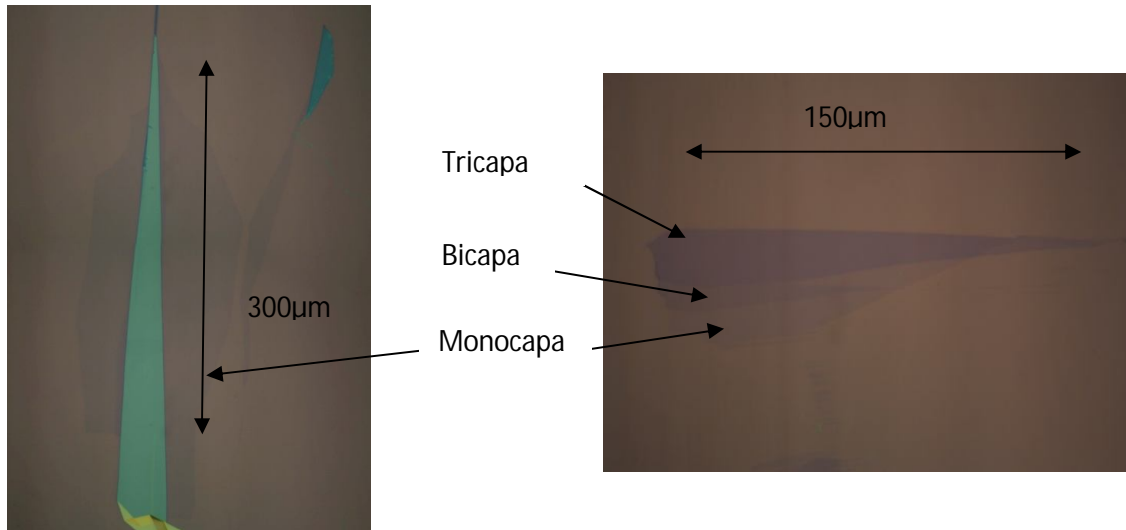


Fig. 13: Imagen de dos copos de grafeno. El de la izquierda es una monocapa de gran tamaño; el de la derecha, aunque también de gran tamaño, es mezcla de monocapa, bicapa y tricapa.

4.2 Espectroscopia Raman

Como ya se menciona anteriormente, para un análisis más exhaustivo del espesor del grafeno es necesario realizar espectroscopia Raman. La señal obtenida de un sólido bidimensional es, en principio, muy débil. Sin embargo, para el caso de los materiales basados en carbono, se produce un fenómeno de resonancia. Esto es, cuando la energía de los fotones E_{laser} coincide con la diferencia entre estados energéticos electrónicos o gap se producen fenómenos de resonancia, con un incremento en la probabilidad de transición de 3 órdenes de magnitud (10^3).

En principio, como el momento de los fotones es prácticamente cero, sólo se excitarán fonones con un momento q próximo a cero (pico G); pero puede ocurrir que intervengan varios fonones (pico 2D) o que intervengan defectos de la red (picos D y D'), siendo el cambio de momento de los electrones nulo. Las energías correspondientes a estos vectores de onda de los fonones se pueden ver en el espectro de fonones del grafeno. Cuando intervienen dos fonones la energía que se pierde o gana es el doble.

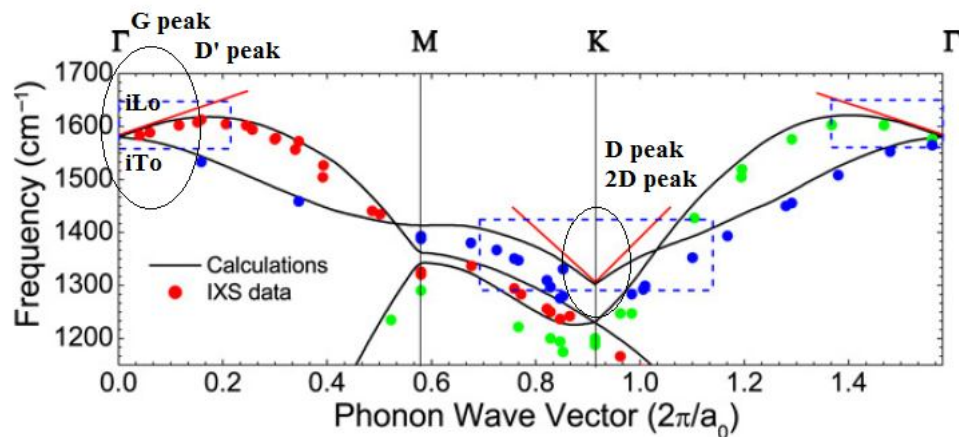


Fig. 14: Diagrama de bandas de los fonones en el grafeno. Se señalan los puntos de los principales picos. Fuente [8]

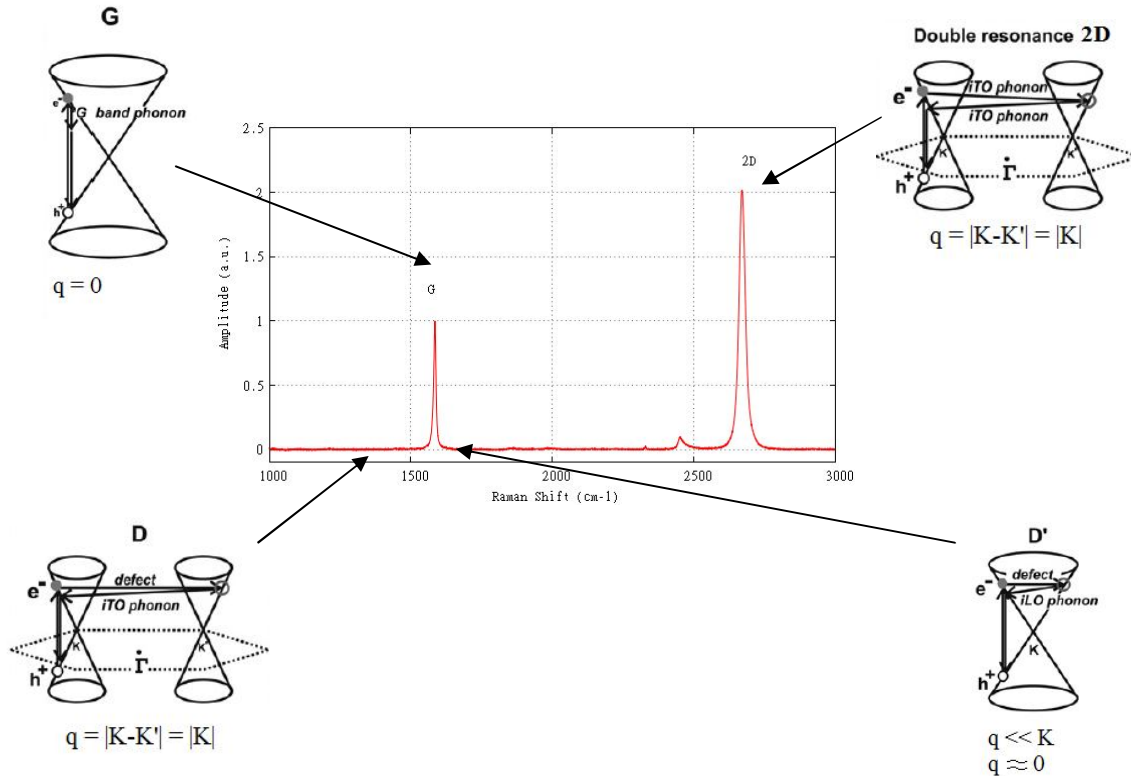


Fig. 15: Espectro Raman de una monocapa de grafeno junto con la transición asociada a las bandas del grafeno (bandas obtenidas de [11]).

La gráfica anterior muestra el espectro de un copo de grafeno producido por exfoliación mecánica junto con las transiciones Raman asociadas a las bandas del grafeno. La ausencia de picos D y D' y la relación de intensidades $I(2D)/I(G) = 2$ indican la gran calidad del grafeno producido [7]. El espectro ha sido promediado sobre tres medidas además de haberse substraído el fondo y normalizado la altura del pico G.

A diferencia de los espectros de bicapas o tricapas, el pico 2D se puede ajustar a una lorentziana. Para una bicapa, las bandas de energía se desdoblan y la transición 2D puede producirse de cuatro maneras diferentes, lo que conlleva que el ajuste del pico sea a cuatro lorentzianas. Con una tricapa el ajuste será a seis curvas, etc. [11] Así la espectroscopia Raman no sólo informa de la calidad del grafeno sino de las capas que lo componen. Para una información más detallada ver el TAD de Christophe Cadot.

4.3 Inspección mediante software

El programa empleado, diseñado por S. Roddaro, se basa en comparar intensidades tomando la imagen en el canal rojo y normalizado la intensidad respecto a una imagen del sustrato. En el copo de grafeno mostrado a continuación hay claramente distintos espesores y se aprecia muy bien la diferencia de contraste. La validez ha sido corroborada en algún caso mediante espectroscopia Raman, pero el objetivo de este método es precisamente eliminar este paso. En muchos casos, sin embargo, entra la interpretación del usuario para descartar resultados no posibles.

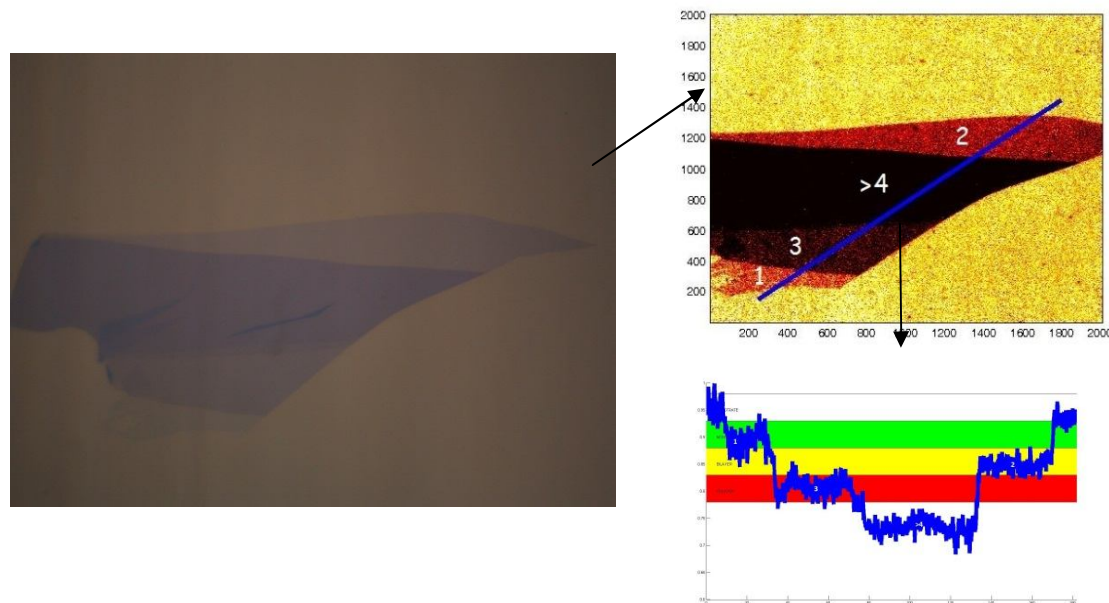


Fig. 16: inspección óptica y estudio mediante software. Las imágenes de la derecha se obtienen en el software. La imagen derecha inferior muestra la relación de intensidades respecto al fondo del corte realizado en la imagen superior. La imagen está normalizada al fondo.

5 FABRICACIÓN DE NANODISPOSITIVOS BASADOS EN GRAFENO

Se han fabricado tres tipos de nanodispositivos cada uno con un objetivo distinto:

1. Evaporación de distintos metales sobre copos de grafeno con el objetivo de estudiar el transporte de carga.
2. Realización de contactos mediante litografía electrónica sobre copos de grafeno para medidas de transporte eléctrico.
3. Grabado de copos de grafeno para crear nano-constricciones junto con fabricación de contactos para medidas de electromigración.

Veamos cada uno por separado

5.1 Transporte de carga en copos de grafeno por espectroscopia Raman

El objetivo de estas medidas Raman es determinar la transferencia de carga cuando 3nm de cobalto y otros metales se depositan sobre algunos copos de grafeno. Debido a las diferencias en las funciones trabajo, debería haber una transferencia de carga del grafeno al cobalto y el hierro, i.e. grafeno estaría dopado P, y de cromo y titanio a grafeno, i.e. el grafeno estaría dopado N.

$$\begin{aligned}\phi(\text{Co}) &= 5.44\text{eV} \\ \phi(\text{Fe}) &= 4.7\text{eV} \\ \phi(\text{Cr}) &= 4.5\text{eV} \\ \phi(\text{Ti}) &= 4.3\text{eV} \\ \phi(\text{Grafeno}) &= 4.5\text{eV}\end{aligned}$$

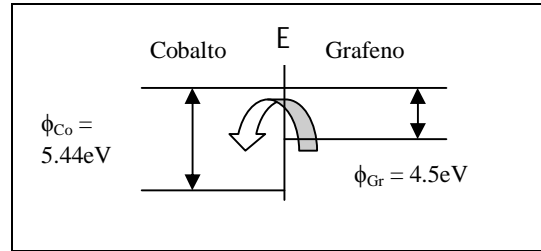


Fig. 17: Explicación esquemática de la transferencia de carga debido a la diferencia de funciones trabajo.

El dopaje afecta a la banda 2D de tal manera que se observa un corrimiento al azul (rojo) para dopado P (N). La banda G también sufre un corrimiento al azul (rojo) para un dopaje P (N) fuerte, pero el corrimiento es siempre al azul para un dopaje débil [7]. Esto significa que debería haber un corrimiento al azul de la banda 2D cuando se deposite Co y Fe y un corrimiento al rojo para el depósito de Cr y Ti.

Las medidas se realizaron sobre grafeno exfoliado mecánicamente sobre un sustrato de Si térmicamente oxidado (con 285nm SiO₂). El metal se depositó mediante evaporación por haz de electrones a alto vacío (10⁻⁷Torr). El espectrómetro Raman empleado es un Horiba Jobin Yvon HR800 perteneciente al Instituto de Carboquímica de Aragón (CSIC), y emplea una longitud de onda de 532nm.

A continuación se muestran los espectros para distintos metales evaporados. Las medidas de hierro, cromo y titanio fueron realizadas por Jiyu Fan en 2011.

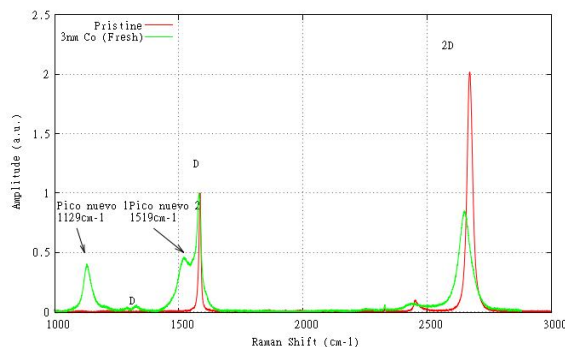


Fig. 18: Desplazamiento Raman en el copo de grafeno CC12_FL_23, sin Co (rojo) y con 3nm de Co¹ (verde).

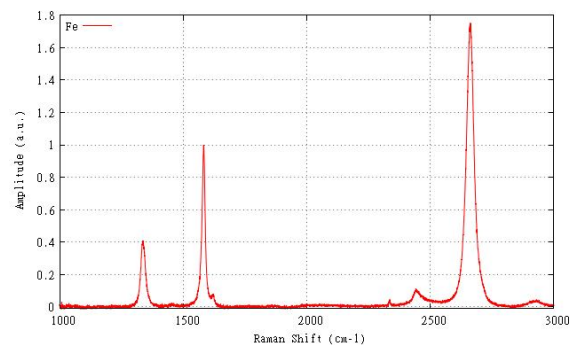


Fig. 19: Desplazamiento Raman tras deposición de Fe.

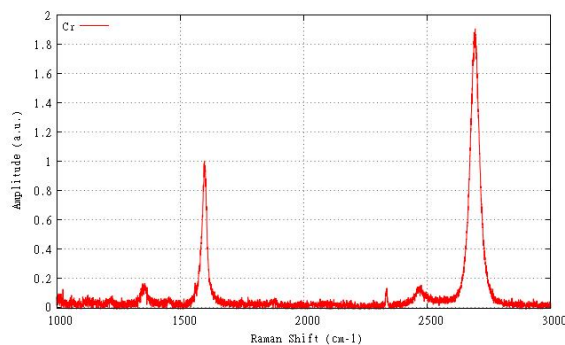


Fig. 20: Desplazamiento Raman tras deposición de Cr.

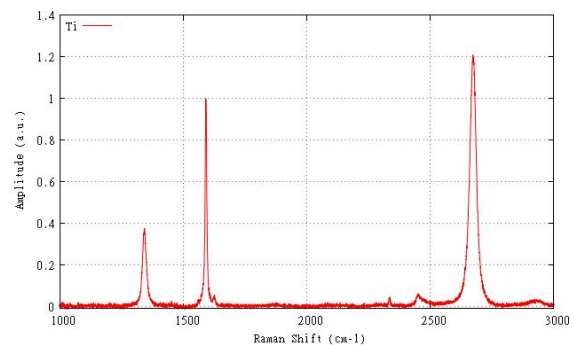


Fig. 21: Desplazamiento Raman tras deposición de Ti.

¹ La mayoría de las gráficas están promediadas sobre tres medidas y se ha eliminado el fondo.

En la siguiente tabla se muestra el desplazamiento de los picos G y 2D substrayendo la frecuencia del grafeno sin metal a la de los depósitos.

	G peak		2D peak	
	Centre (cm^{-1})	$\Delta\omega$ (cm^{-1})	Centre (cm^{-1})	$\Delta\omega$ (cm^{-1})
Pristine	1585	0	2670	0
Co	1580	-5	2650	-20
Fe	1583	-2	2661	-9
Cr	1598	+13	2694	+24
Ti	1592	+7	2673	+3

Tabla 1: Se produce un corrimiento al rojo para la deposición de Fe y Co y un corrimiento al azul para la deposición de Cr y Ti, es decir que para los dos primeros el grafeno estará dopado tipo N y para los dos últimos dopado tipo P, opuesto a lo que se obtendría sin dominasen las diferencias en la función trabajo.

Para la banda 2D y para la G se produce un corrimiento opuesto a lo esperado anteriormente. Por ejemplo, para el cobalto se da un corrimiento al rojo que supondría un dopaje tipo N que es lo opuesto a lo esperado por diferencias en funciones trabajo. Así, deberá ser interpretado en términos de efectos de tensión en lugar de funciones trabajo.

El dato más chocante es sin embargo, la aparición de dos picos nuevos en la gráfica del cobalto que no se observan para los otros metales. Se hicieron medidas de cobalto sobre substrato de SiO_2 para desechar el origen de los pico en el cobalto, por lo que el origen de estos picos debe ser intrínseco del enlace carbono-cobalto. Además se estudió su comportamiento con el tiempo y no se observaron diferencias significativas.

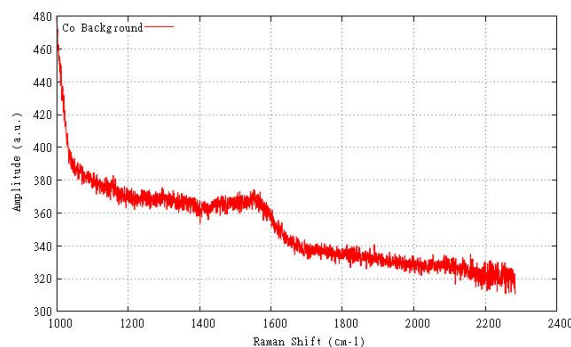


Fig. 22: Fondo: Co sobre SiO_2

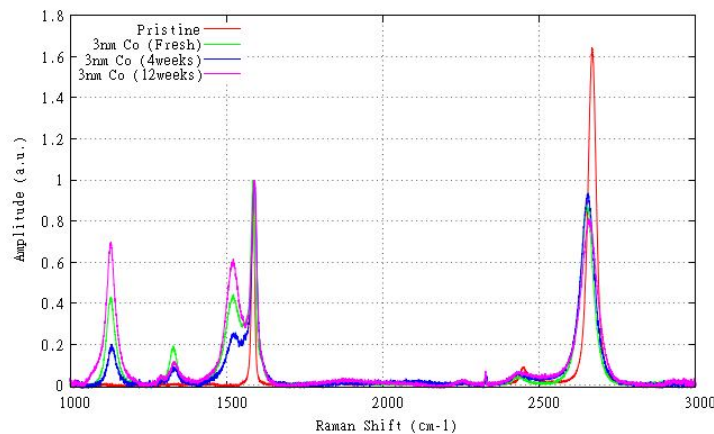


Fig. 23: Gráfica comparativa que muestra las diferencias con el tiempo para el copo CC13_FL_15: a) sin cobalto (rojo), b) justo después de la deposición (verde), c) después de 4 semanas (azul), d) después de 12 semanas (morado).

Ajustando los picos a una Lorentziana usando Fityk 0.9.8[10], se encontraron los siguientes parámetros:

	G peak				2D peak			
	Centre (cm ⁻¹)	Height	Area	$\Delta\omega$ (cm ⁻¹)	Centre (cm ⁻¹)	Height	Area	$\Delta\omega$ (cm ⁻¹)
Pristine	1586	1.00	16.93	0	2669	1.64	78.38	0
Co Fresh	1584	1.00	26.95	-2	2654	0.89	65.66	-15
Co 4 weeks	1590	1.00	30.72	+4	2656	0.93	51.50	-13
Co 12 weeks	1590	1.00	33.85	+4	2657	0.81	76.06	-12

	New peak # 1			New peak #2		
	Centre (cm ⁻¹)	Height	Area	Centre (cm ⁻¹)	Height	Area
Co Fresh	1130	0.43	21.82	1523	0.42	41.21
Co 4 weeks	1132	0.20	9.38	1522	0.24	25.35
Co 12 weeks	1131	0.70	35.49	1522	0.59	49.97

Tabla 2: Parámetros para los picos Raman obtenidos de la muestra CC13_FL15.

Finalmente se preparó una muestra para su observación bajo microscopio electrónico de transmisión. La muestra, denominada lamela, se realizó en el equipo de dual beam Helios 650 del INA por el equipo técnico de dicho equipo (Laura Casado y Rosa Córdoba). En el TEM se ve que el cobalto depositado sobre la lámina de grafeno es policristalino:

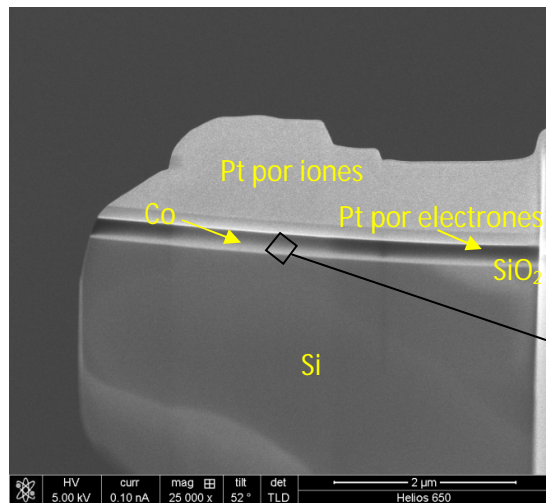


Fig. 24: Imagen de la lamela por SEM

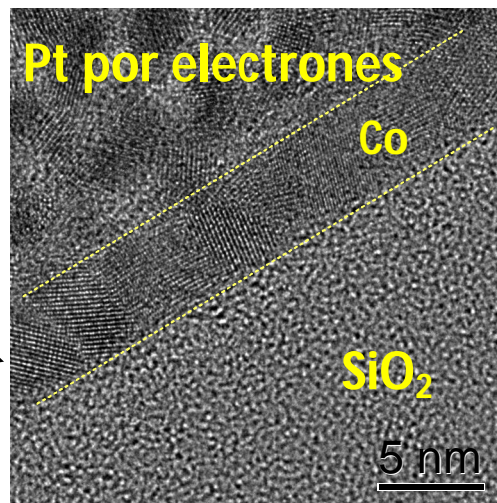


Fig. 25: Imagen de la interface por TEM, realizada por L.A. Rodríguez.

5.1.1 Posibles explicaciones

El pico nuevo 2 se podría explicar como una consecuencia del estiramiento uniaxial tal y como se ve en [7]. Sin embargo, la diferencia entre picos es mucho más grande de lo que se puede ver en la literatura, y el ratio entre los dos picos tampoco corresponde.

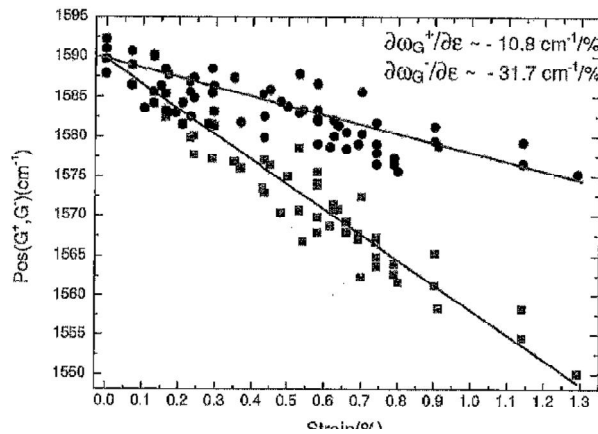


Fig. 26: Espectros de la banda G medidos para muchos valores de la tensión. [7]

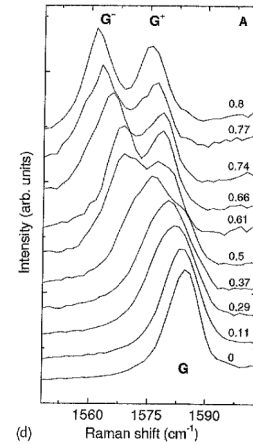


Fig. 27: Frecuencias de la banda G como función de la tensión uniaxial aplicada. [7]

Por otro lado, el pico número 1 en torno a 1130cm^{-1} está próximo a los 1060cm^{-1} que se encuentra en carbonos amorfos con excitación UV [8] y que corresponde a enlaces sp^3 . Así que podría ser debido al enlace entre el carbono del grafeno y los átomos de cobalto.

Para terminar, concluimos:

- Los picos nuevos son intrínsecos de la interacción cobalto-grafeno y no aparecen cuando se depositan otros metales.
- No hay relajación de los picos con el tiempo, por lo que probablemente no se puede explicar en términos de tensiones, que relajarían con el tiempo.
- De alguna manera el enlace carbono-cobalto es diferente del enlace con otros metales y genera modos vibracionales nuevos.

Para responder a estas preguntas hemos contactado a un físico teórico que está especializado en predicción teórica de espectros fonónicos pero todavía no ha obtenido resultados.

5.2 Medidas eléctricas en grafeno.

Para llevar a cabo estas medidas, los contactos se realizan mediante litografía electrónica. El proceso de litografía por electrones conlleva varias etapas, en particular la litografía para copos de grafeno es especialmente complicada ya que se debe realizar exactamente donde deseamos.

El primer paso consiste en realizar una imagen completa del chip a partir de imágenes obtenidas en el microscopio óptico con los mínimos aumentos. Una vez se tiene esta imagen, es necesario localizar las muestras.

Mediante el software adecuado o manualmente, se obtiene una lista de posiciones que luego se introducirán en el equipo de litografía para localizar las muestras. Como estas posiciones son aproximadas, antes de depositar la resina se deben localizar las muestras de manera más precisa utilizando el SEM del equipo para visualizarlas. El equipo de litografía permite seleccionar tres esquinas de la muestra para determinar el origen y los ejes de coordenadas. Respecto a este sistema de coordenadas se crea una lista de posiciones más precisa que la anterior.

El siguiente paso consiste en depositar la resina positiva PMMA en una estación de depósito. Para empezar, se calienta la muestra a 120°C en el “hot plate” durante 10 minutos con el objetivo de eliminar restos de agua que puedan dificultar la adhesión de la resina. Una vez depositada la resina en el “spin coater”, el siguiente paso consiste en eliminar los restos de disolvente de la resina mediante un nuevo recocado a 120°C durante 10 minutos.

Una vez se ha depositado la resina, comienza el proceso de litografía en sí. En primer lugar, se litografian cuatro marcas en torno al copo. Este paso se debe hacer empleando la lista de posiciones obtenida en el paso anterior ya que no se puede hacer imagen con electrones. Una vez se incide con el haz de electrones sobre las zonas requeridas, el siguiente paso consiste en eliminar la resina sensibilizada mediante un proceso de revelado. Este consiste en sumergir la muestra durante un minuto en revelador y durante otro minuto en un líquido que retiene el revelado y que en este caso es isopropanol. Una vez revelado, se realizan fotografías con el microscopio óptico:



Fig. 28: Imagen al microscopio óptico de dos copos de grafeno de la muestra ISE31_FL_03. Se señala el copo que se va a emplear.

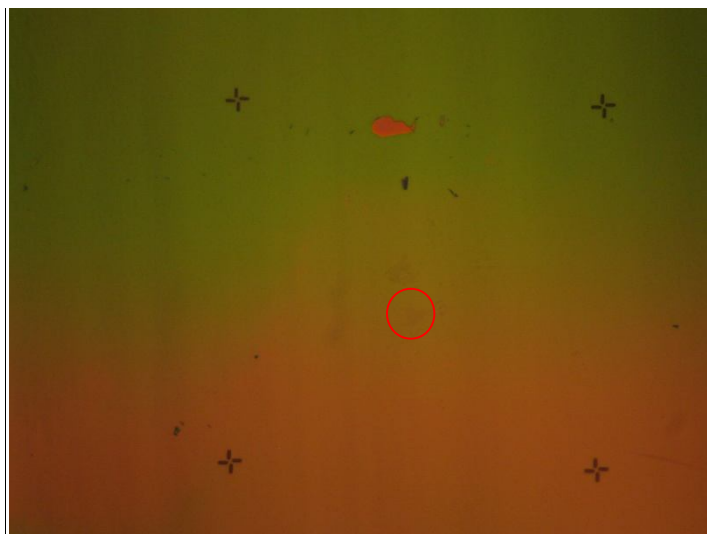


Fig. 29: Muestra anterior tras revelar las marcas de alineamiento.

Las marcas se van a emplear para un alineamiento de la muestra con el diseño que se quiere grabar. El software de Raith, Elphy Plus, necesita distintos tipos de archivos para poder grabar el diseño, véase:

- Para la lista de posiciones: .PLS
- Para localizar las correspondientes imágenes en el chip: .BMP y .SSC
- Para guardar los diseños: .ASC

Esto archivos se crean a partir de un programa diseñado por Stefano Roddaro que necesita como archivos input las fotos JPEG obtenidas anteriormente con las cruces y una foto global de todo el chip en formato BMP y que se obtiene al calcular las posiciones mediante otro programa diseñado también por Stefano Roddaro.

Una vez guardados estos archivos en el programa Elphy Plus, es necesario editar el diseño, que inicialmente tiene pads circulares o cuadrados, para añadir contactos que conecten dichos pads con el copo de grafeno. Una vez diseñados los contactos se comienza con el proceso de litografía empleando como alineamiento las marcas creadas en el proceso anterior. Una vez sensibilizadas las zonas deseadas el siguiente paso es el de revelado que será el mismo que para las marcas.

Tras revelar y chequear al microscopio óptico la validez del proceso el siguiente paso consiste en evaporar los metales en un evaporador por haz de electrones o en un equipo de sputtering. En primer lugar se depositan 5nm de cromo para facilitar la adhesión del siguiente metal: 45nm de aluminio o cobre. Una vez depositados los metales se procede a eliminar la resina con acetona en un proceso denominado lift-off. A continuación se muestra una imagen por SEM (microscopio electrónico de barrido):

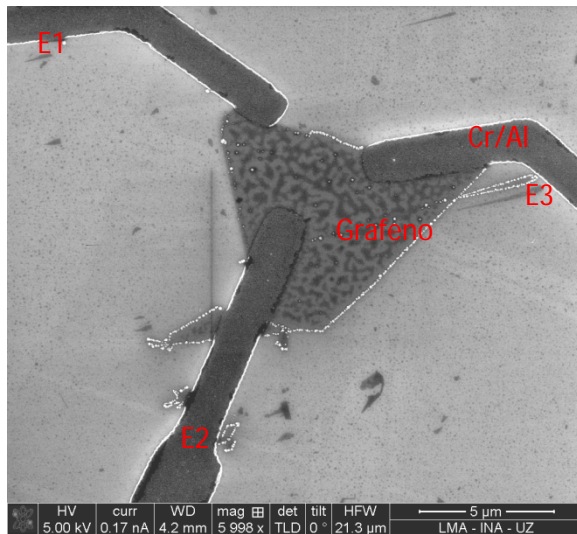


Fig. 30: Imagen en SEM de la muestra ISE31_FL_03 tras depositar los contactos.

Las manchas irregulares que se observan son resto de resina y las partículas que se encuentran alrededor del copo son de origen desconocido y sólo se hallaron en este proceso. Pueden tratarse simplemente de restos de otros procesos presentes en los vasos de lift-off y que depositaron sobre los copos.

En este proceso de litografía hay que enfrentarse a numerosas dificultades: hay que evitar que el grafeno se enrolle tras los sucesivos procesos de depósito de resina, controlar la litografía para que se definan bien los motivos, evitar que los contactos se unan, realizar un buen lift-off, etc. Además el

grafeno sufre tras sucesivos procesos, en [12] y [13] muestran cómo le afecta la litografía y cómo un recocido puede devolver el orden al grafeno.

Las medidas eléctricas se llevaron a cabo en una estación de micropuntas. Aplicando voltaje entre los electrodos E2 y E3, se midió una resistencia en la muestra de la figura de: $R = 10k\Omega$

Para una resistencia rectangular de L de largo y A de sección transversal, la resistividad es: $\rho = R \frac{S}{L}$

En este caso se puede hacer una estimación de la resistividad suponiendo que $L = 10\mu m$ y $S = 2\mu m \times 0.34nm$ con $0.34nm$ el espesor del grafeno. Se obtiene:

$$\rho = 0.68 \cdot 10^{-6} \Omega m \approx 10^{-6} \Omega m = 10^{-4} \Omega cm$$

Que es dos órdenes de magnitud mayor que lo que se encuentra en la literatura. Está contribución extra a la resistividad se debe a la presencia de resina u otras impurezas o a la resistencia de los contactos.

El siguiente paso consiste en medir la resistencia en función del voltaje puerta. El voltaje puerta V_G se aplica al sustrato, mientras que un electrodo (E2) se conecta a tierra y a otro (E3) se le aplica un voltaje bias V_B constante para medir la resistencia.

Para $V_B = 10mV$ y para $V_B = -10mV$ se tiene:

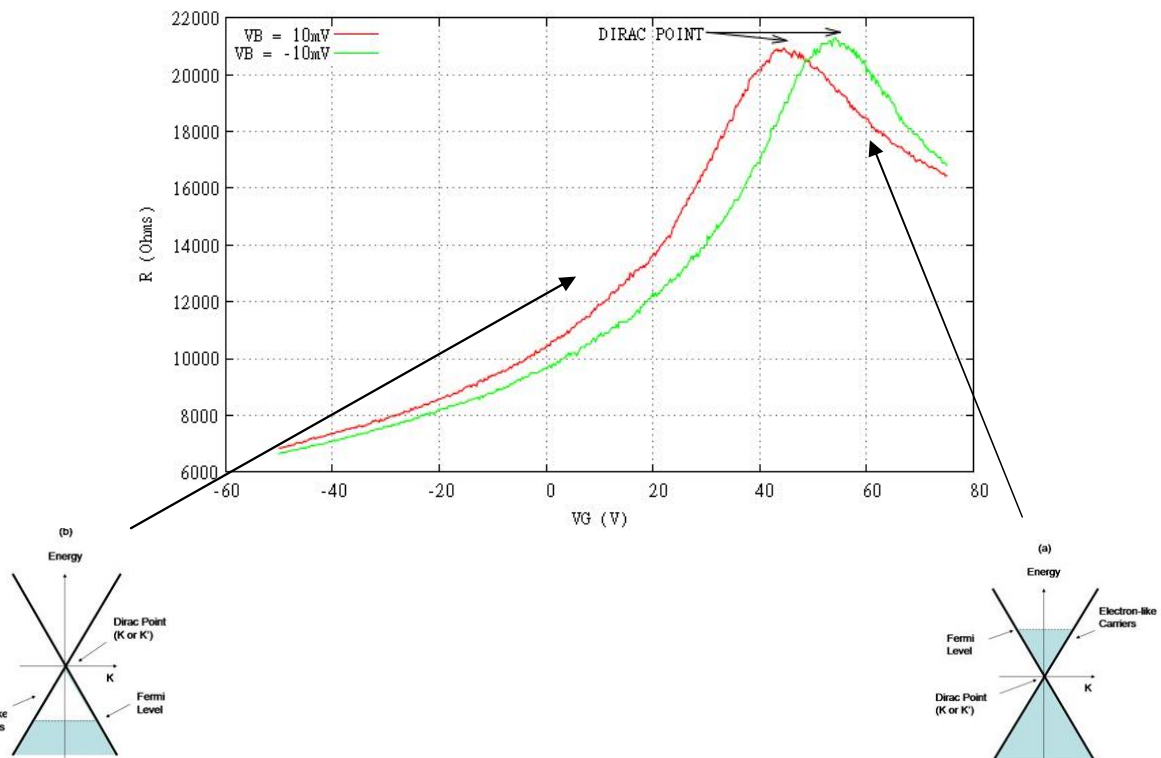


Fig. 31: Resistencia frente a voltaje puerta. Obtención del punto Dirac.

Un voltaje puerta positivo significa que el nivel de Fermi se desplaza a valores mayores de energía, es decir, que aumentará el número de electrones. Opuestamente, un voltaje puerta negativo desplaza el

nivel de Fermi a valores menores de energía, disminuyendo el número de electrones respecto a voltaje puerta cero.

El punto de Dirac corresponde al punto en el que la banda de valencia está completamente llena y la de conducción completamente vacía. Explicemos la gráfica anterior:

- Antes del punto de Dirac: la banda de valencia no está llena del todo y la conducción se basa en el transporte de huecos, es decir el grafeno está dopado tipo P. Conforme se va aumentando el voltaje puerta, se van introduciendo electrones en el grafeno y llenando la banda de valencia, i.e. disminuyendo el número de huecos y por lo tanto de portadores de carga hasta que la banda está llena. La resistencia va aumentando.
- Pasado el punto de Dirac: la banda de valencia está llena y la conducción se basa en el transporte de electrones, el grafeno está dopado tipo N. Con forme aumenta el voltaje puerta, aumenta el número de electrones y la resistencia disminuye.

Para grafeno ideal, este punto se debería encontrar para voltaje puerta cero, es decir que el nivel de Fermi se encuentre en el punto de Dirac. En nuestro caso, el punto de Dirac se encuentra para voltajes puerta positivos, es decir, que el grafeno estará dopado tipo P. Esto se debe al dopaje del sustrato en el cual hay zonas dopadas tipo N y zonas dopadas tipo P, denominadas puddles (charcos), que se forman por las arrugas en el grafeno o por impurezas ionizantes en el sustrato.

Puede deberse también a la deposición de cromo y aluminio, que como se ha comentado en la sección anterior conlleva una transferencia de carga del grafeno al metal debido a efectos de tensión. Se podría comprobar que para contactos de otro material, el punto de Dirac se encuentra para voltajes puerta negativos. [14]

5.3 Medidas para electromigración

El objetivo de la fabricación de estos dispositivos es hacer medidas de electromigración.

En primer lugar es necesario diseñar las nano-constricciones a partir de los copos de grafeno originales. Para ello se diseñan los cortes requeridos mediante litografía electrónica y tras depositar la resina, tal y como se explica en el apartado anterior. Una vez revelada la resina, el proceso de corte se realiza mediante plasma de oxígeno empleando los siguientes parámetros, optimizados para eliminar el grafeno pero no la resina:

- Flujo de oxígeno: 50sccm (standard cubic centimeter per minute)
- Presión: $2.3 \cdot 10^{-1}$ mbar
- Potencia de la RF: 150W
- Temperatura: 100°C
- Tiempo: 2 minutos 15 segundos

Una vez realizado este proceso, se elimina la resina con acetona y se deposita una nueva para el siguiente proceso de la litografía. Éste consiste en crear los contactos de la misma manera que en el apartado anterior. El proceso se dificulta ya que las nuevas constricciones no son fácilmente visibles al microscopio óptico.

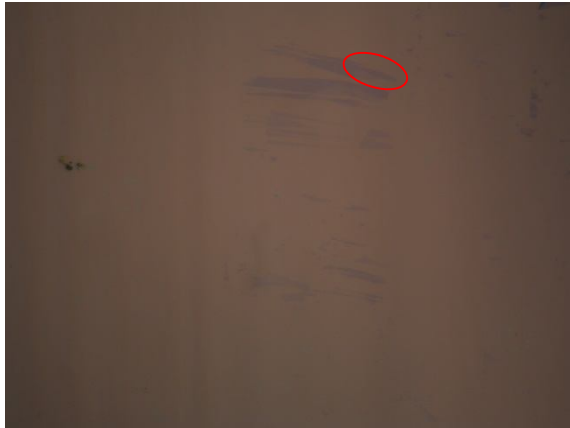


Fig. 32: Imagen al microscopio óptico de la muestra ISE19_FL_08



Fig. 33: Imagen al microscopio óptico de la muestra anterior tras cortar el grafeno y depositar resina para la litografía de los contactos.

Tras diseñar los contactos y realizar la litografía se procede a revelar la muestra y a evaporar 5nm de cromo y 45nm de aluminio o cobre. El resultado final, tras realizar el lift-off se muestra a continuación en unas fotografías obtenidas mediante SEM:

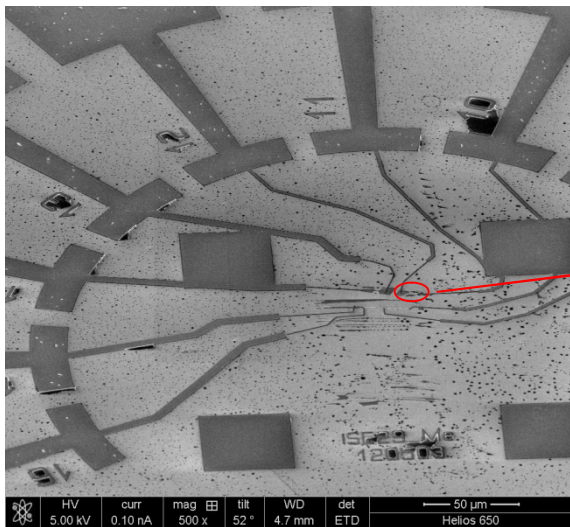


Fig. 34: Resultado final de la litografía. Está marcada en rojo la muestra que se va a medir.

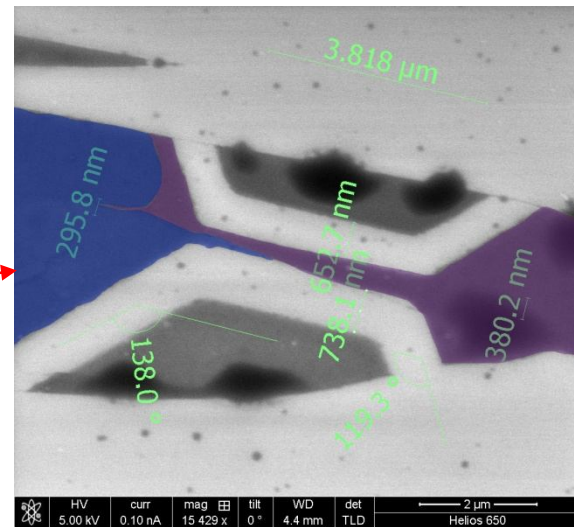


Fig. 35: Imagen de SEM de la muestra medida editada para diferenciar la monocapa (azul) de la bicapa (morado).

Al microscopio se observa que la nano-constricción está compuesta por una monocapa (en azul) y una bicapa (en morado), lo que se intuye igualmente en la imagen por microscopio óptico. Se indican las medidas aproximadas, la nano-constricción tendrá una anchura de unos 380nm.

El equipo de dual beam Helios 650 dispone de micro-puntas que permite hacer medidas eléctricas in-situ. La estrategia inicial es realizar curvas intensidad-voltaje hasta cierto voltaje máximo. Al ir aumentando el voltaje y la corriente los átomos se mueven y reorganizan, idealmente disminuyendo la dimensión de la nano-constricción hasta que sólo queden unos átomos. Esto supondría un aumento brusco de la resistencia a órdenes de mega-ohmios momento en el cual se pasaría a modo continuo a

un voltaje no muy elevado con el objetivo de ir observando saltos en la resistencia correspondientes a la eliminación de un átomo. Este proceso es lo que se denomina electromigración.

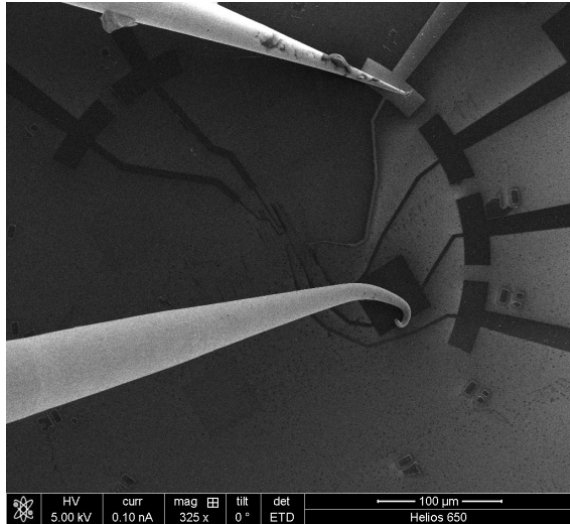


Fig. 36: Imagen SEM de las micropuntas midiendo sobre la muestra.

En el experimento no fue así de sencillo ya que la nano-constricción no presentó aumentos en la resistencia, soportando hasta 25V. Es peligroso aumentar la tensión más ya que la nano-constricción puede romperse bruscamente y no se obtendrían los escalones deseados.

Al comienzo, las curvas que se observan no son rectas ya que la muestra se está limpiando. A lo largo de la jornada, se fue aumentando el voltaje máximo V_{\max} sin obtener aumentos en la resistencia:

- $V_{\max} = 4V \rightarrow R = 500k\Omega$
- $V_{\max} = 6V \rightarrow R = 900k\Omega$
- $V_{\max} = 16V \rightarrow R = 500k\Omega$
- $V_{\max} = 20V \rightarrow R = 400k\Omega$
- $V_{\max} = 22V \rightarrow R = 400k\Omega$

A partir de 20V se observó una disminución en la intensidad al aumentar el voltaje, llegando incluso a perderse la señal. Parecía indicar una ruptura de la nano-constricción, pero al rato se recuperó la señal continuando con los valores de intensidad y resistencia iniciales. Pudo deberse a la ruptura de la primera capa, aunque las imágenes tomadas durante el proceso no alcanzan a indicar si se ha eliminado esta capa, ya que para una correcta visualización hay que quitar las puntas. En las imágenes se muestran las medidas con la hora de realización.

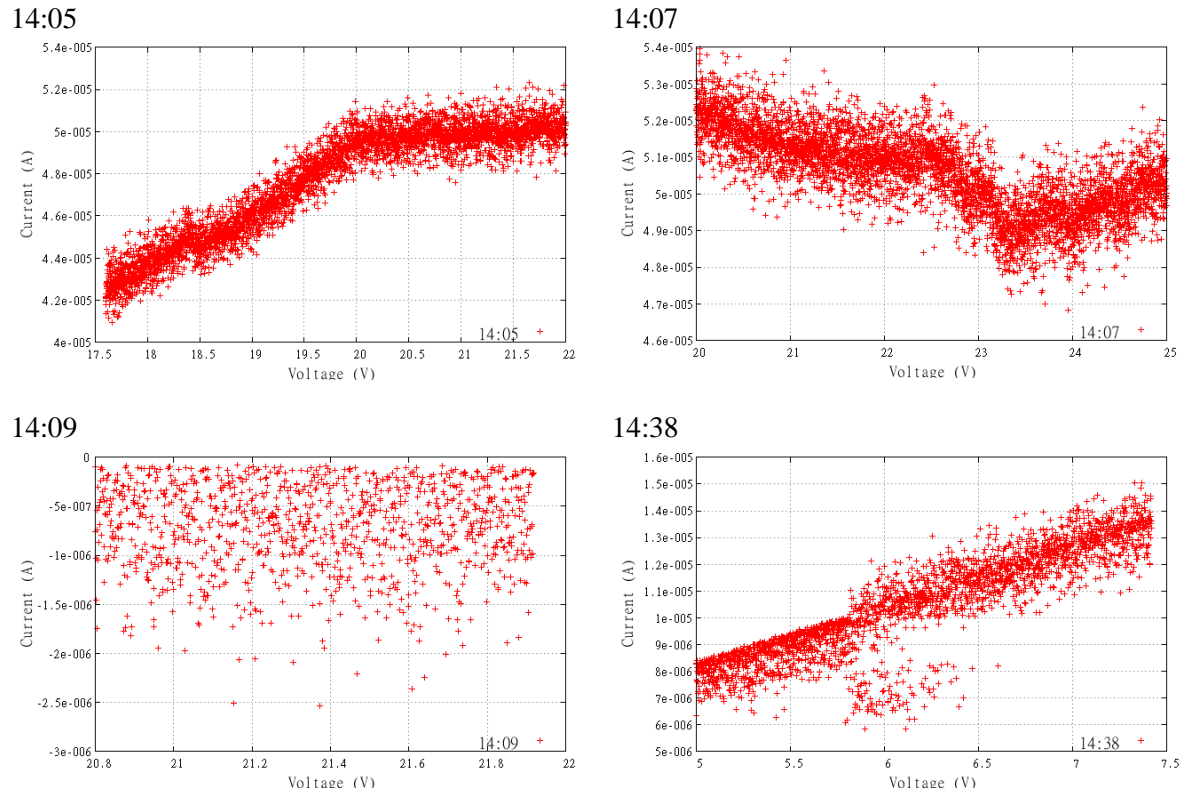


Fig. 37: Medidas de corriente frente a voltaje para distintos tiempos.

Finalmente se dejó la muestra a voltaje constante de 20V durante unas 20 horas, periodo de tiempo en el cual no llegó a romperse. Por ello se aumentó el voltaje hasta 50V, momento en el que se produjo la ruptura sin llegar a observarse electromigración. La ruptura se produce a 50V de voltaje y $3.5 \cdot 10^{-4}$ A.

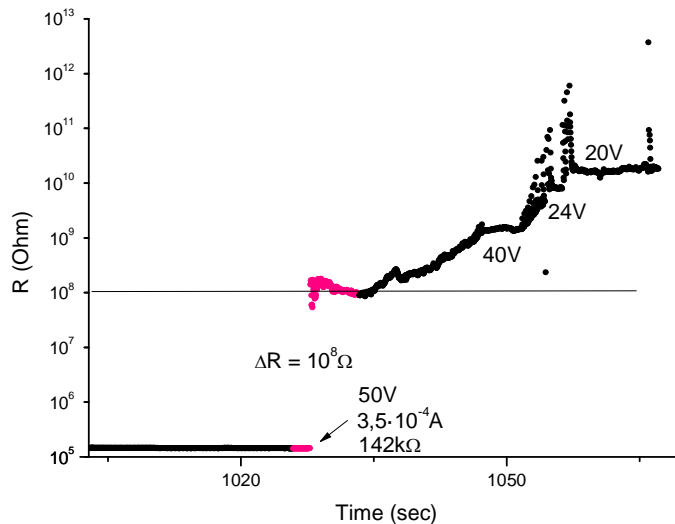


Fig. 38: Resistencia frente a tiempo con cambios de voltaje. Escala logarítmica.

Si el espesor del grafeno es 0.34nm, suponiendo que tenemos una sola capa, y la anchura de la constricción es 380nm, la densidad de corriente de ruptura queda:

$$S = 129.2 \text{ nm}^2 = 1.29 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2$$

$$J_{BR} = \frac{I_{BR}}{S} = 2.71 \cdot 10^8 \text{ A/cm}^2$$

Sale del mismo orden que en [15].

Calculando la resistividad:

$$\rho = R \frac{S}{L} = 142 \cdot 10^3 \Omega \frac{1.29 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2}{3.818 \cdot 10^{-4} \text{ cm}} = 4.81 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm} = 481 \mu\Omega \text{ cm}$$

Que se encuentra en el mismo rango que los valores de la siguiente gráfica obtenida de [15], donde se muestra la corriente de ruptura frente a la resistividad para 100 muestras.

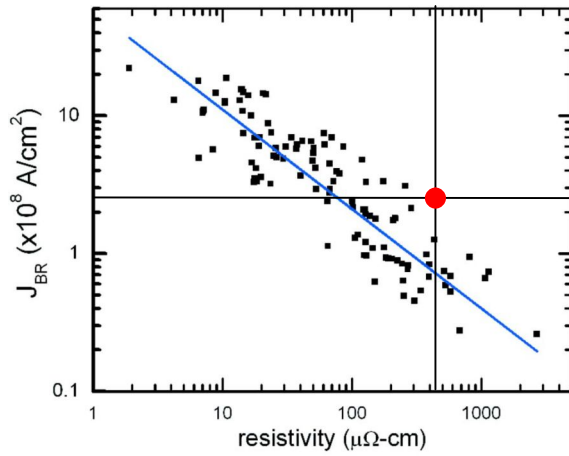


Fig. 39: Corriente de ruptura frente a resistividad para nano-constricciones de grafeno. Fuente [15].

6. CONCLUSIONES

A lo largo de este curso hemos logrado optimizar el aislamiento de copos de grafeno hasta el punto de que obtenemos muestras válidas en cada depósito. Estas son de gran calidad como se observa en los espectros Raman y de un tamaño aceptable para la realización de dispositivos. Además, la experiencia obtenida junto con el empleo del software hace que no sea necesario emplear la espectroscopia Raman para caracterizarlos, ahorrando mucho tiempo. En cuanto a la litografía, hemos logrado obtener dispositivos capaces de medir el punto Dirac, característico del grafeno, y de cortar muestras en la forma deseada. Por último, las medidas de espectroscopia Raman en muestras con cobalto han abierto una rama de investigación muy interesante. Aunque el estudio está aún en su fase inicial, los resultados obtenidos son muy importantes para poder avanzar con seguridad hacia la realización de dispositivos más complejos para el estudio de electromigración y espintrónica.

Agradecimientos

Quería agradecer a todas las personas que han hecho posible esta tarea, en especial a José María de Teresa, director del trabajo, por guiarme y aconsejarme a lo largo del curso, y a Jan Michalik, investigador del ICMA, con el que comparto gran parte de este proyecto y que ha tenido la paciencia de enseñarme la litografía electrónica. Gracias a ellos también por leerse y aconsejarme sobre esta memoria. A Jiyu Fan y a Stefano Roddaro por su ayuda en mis comienzos hace casi un año, y a este último por los numerosos programas que nos dejó y que nos hacen la labor más fácil. A Christophe Cadot, con quien hice la parte de espectroscopia Raman. A todo el equipo técnico del INA (Rosa, Laura, Isabel, Rubén, Gala, Pavel) junto con los del Instituto de Carboquímica (Natalia, Isaías) porque sin su ayuda no se podrían haber llevado a cabo muchos de los experimentos. A Luis Alfredo Rodríguez y César Magén por obtener las imágenes en el microscopio electrónico de transmisión. Finalmente, agradecer a todos mis compañeros, familia y amigos por su ayuda y comprensión.

Bibliografía

- [1] P.R.Wallace. *The Band Theory of Graphite*. Phys. Rev. 71. 622 (1947)
- [2] D.R. Cooper et al. *Experimental review of graphene*. (2011)
- [3] <http://www.microspectra.com/support/technical-support/microraman-spectrometer-design/35-technical-support/127-microraman-spectrometer-design>
- [4] A. K. Geim, *Graphene: Status and Prospects*, Science 324, 1530 (2009)
- [5] K. S. Novoselov et al, *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*, Nature 438, 197 (2005)
- [6] S. Roddaro et al, *The Optical Visibility of Graphene: Interference Colors of Ultrathin Graphite on SiO₂*, Nano-Letters 7, 2707 (2007)
- [7] A. Jorio, M. Dresselhaus, R. Saito, G.F. Dresselhaus. *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*. Wiley-Vch.
- [8] A. Ferrari. *Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects*. Solid State Communications 143 (2007) 47- 57
- [9] A. Tembre, J. Hénocque, M. Clin. *Infrared and Raman Spectroscopic Study of Carbon-Cobalt Composites*. International Journal of Spectroscopy (2011) 186471
- [10] Fityk 0.9.8: M. Wojdyr, *J. Appl. Cryst.* 43, 1126 (2010)
- [11] L. Malard-Moreira. *Raman spectroscopy of graphene: probing phonons, electrons and electron-phonon interactions*.
- [12] J.M. Michalik et al, *Microel. Eng.* 88, 2063 (2011)
- [13] J. Fan et al, *Solid State Commun.* 151, 1574 (2011)
- [14] B-K Kim et al, *Positioning of the Fermi Level in Graphene Devices with Asymmetric Metal Electrodes*. Journal of Nanomaterials, 575472 (2010)
- [15] R. Murali, *Breakdown Current Density of Graphene Nanoribbons*, Appl. Phys. Lett. 94, 243114 (2009)